

Е. К. ПУЦЕЙКО и академик А. Н. ТЕРЕНИН

### НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПОЛУПРОВОДНИКА У АДсорБИРОВАННЫХ НА НЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. В предыдущей работе из этого цикла исследований<sup>(1)</sup> было установлено явление сенсibilизации внутреннего фотоэффекта ряда полупроводников (ZnO, CdO, TiCl и др.) в максимуме спектра поглощения красителей, адсорбированных на поверхности полупроводника

вне спектральной области собственной фоточувствительности последнего. В дополнение к этим результатам показано, что весьма интенсивный эффект сенсibilизации обнаруживает TiJ, окрашенный метиленовым голубым, зеленым малахитовым и др.\*. Область сенсibilизации у этих образцов простиралась в инфракрасную часть спектра до  $\lambda \sim 1 \mu$ . Сенсibilизация фотоэлектрической чувствительности иодистого таллия при адсорбции красителей подтверждается и обычным методом измерения фотопроводимости тех же образцов. Значительная величина сенсibilизированного фотоэффекта у TiJ, окрашенного красителями, позволила измерить его температурную зависимость. Оказалось, что с изменением температуры от  $+70^\circ$  до  $-50^\circ$  сенсibilизированная чувствительность убывает почти в 10 раз, тогда как собственная чувствительность TiJ в этом температурном интервале меняется незначительно (рис. 1). Величина сенсibilизированной фоточувствительности при нагревании до  $+70^\circ$  достигала почти 50% собственной чувствительности TiJ. Аналогичное различие в величине температурных коэффициентов обнаруживает, как известно, фотолитизированной красителями чувствительности.

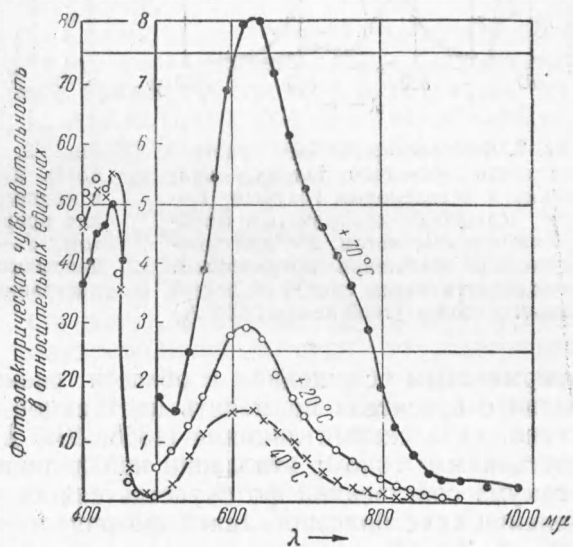


Рис. 1. Температурная зависимость фотоэлектрической чувствительности иодистого таллия (TiJ), окрашенного метиленовым голубым

\* Однако TiBr, в отличие от TiCl и TiJ, не обнаруживает сенсibilизированной фотоэлектрической чувствительности при окрашивании теми же красителями.

2. В настоящей работе особое внимание было обращено на галоидные соли таллия и было применено видоизменение метода исследования, заключавшееся в том, что одновременно с модуляцией света, вызывающей периодический внутренний фотоэффект, измеряемый методом конденсатора <sup>(2)</sup> (без наложения электрического поля), было использовано постоянное во времени освещение светом в области собственной фотоэлектрической чувствительности полупроводника. Этот прием дал возможность обнаружить новые неожиданные соотношения между внутренним фотоэффектом полупроводника и фотоэлектрической активностью адсорбированного красителя. Основным фактом было значительное увеличение сенсibilизированного фотоэффекта ТlJ, окрашенного метиленовым голубым, если наряду с монохроматическим

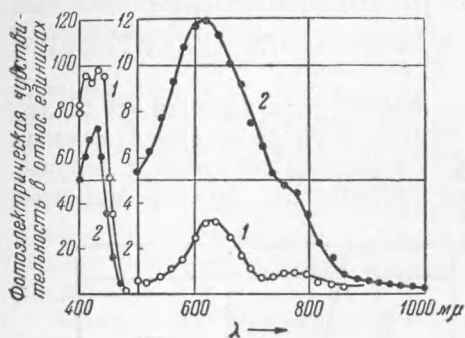


Рис. 2. Фотоэлектрическая чувствительность иодистого таллия, окрашенного метиленовым голубым: 1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом, 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы (4358 Å)

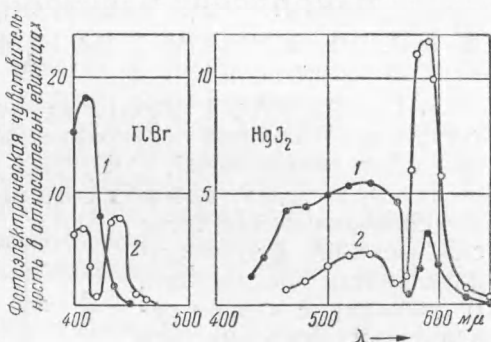


Рис. 3. Фотоэлектрическая чувствительность порошков бромистого таллия (TlBr) и иодистой ртути (HgJ<sub>2</sub>). 1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом, 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом ртутной лампы (4047, 4358 Å)

прерывистым освещением в области спектра поглощения адсорбированного красителя применить постоянное во времени освещение фиолетовыми и синими линиями (4358, 4047 Å) ртутной лампы, питаемой постоянным током; эти линии попадали в спектральный участок максимума собственной фоточувствительности ТlJ. Спектральное распределение сенсibilизированной фоточувствительности при этом не изменяется. Значительное увеличение сенсibilизированного фотоэффекта сопровождалось при этом столь же значительным подавлением собственного фотоэффекта полупроводника (рис. 2). При повышении освещенности синим светом и достижении оптимального уровня освещения, либо приложения дополнительного постоянного электрического поля на конденсатор такой эффект повышения сенсibilизированной фоточувствительности достигает насыщения. Указанные красители не поглощают практически в области фоточувствительности полупроводника, в которой производилась подсветка\*.

Таким образом, мы имеем здесь отчетливую взаимную связь собственного фотоэффекта полупроводника с фотоэффектом, вызванным поглощением света красителем. Однако при окраске эритрозином и эозином порошка ТlJ заметного влияния постоянной подсветки не обнаруживается. Характерно, что окись цинка, окрашенная метиленовым голубым и другими красителями, несмотря на наличие ярко вы-

\* Значительное усиление сенсibilизированного фотоэффекта при подсветке дало возможность отчетливо его выявить в случае HgJ<sub>2</sub>, где эффект слаб, а также в случае TlBr, где он в обычных условиях отсутствовал.

раженной сенсбилизации фотоэлектрической чувствительности (1), при дополнительном освещении эффекта усиления не обнаружила.

Следует попутно отметить, что откачка воздуха никаких влияний на явление не оказывала. Уровень дополнительного постоянного освещения был настолько низок, что нет оснований допускать термическое действие света на слой, тем более, что эффект усиления мало зависит от температуры в интервале от  $-40$  до  $+70^\circ$ .

3. Описанный выше эффект усиления сенсбилизированной фотоэлектрической чувствительности за счет собственной fotocувствительности полупроводника показывает, что освобождаемые в полупроводнике электроны до своего возвращения в исходное состояние могут накапливаться на промежуточных уровнях «прилипания», из которых они выводятся действием квантов света, поглощаемых адсорбированными молекулами красителя. Возможно, что эти уровни обязаны нарушением поверхности самого полупроводника, на которых преимущественно и происходит адсорбция красителя. Однако возможно также, что поверхностные уровни прилипания создаются именно в результате адсорбции молекул красителя. В частности, характерно, что эффект усиления наблюдается только у катионных красителей, положительно заряженный ион которых способен притягивать электрон, и эффект резко исчезает у анионных красителей.

Для выяснения этого вопроса опыты с постоянной подсветкой были проведены с полупроводниками до окрашивания.  $TiCl$  и  $TiJ$  существенных изменений спектральной кривой собственной fotocувствительности не дали, но  $TlBr$  и  $HgJ_2$ , для которых вообще сенсбилизация красителем была ничтожна, обнаружили при постоянной подсветке ртутными линиями (4358 и 4047 Å) дополнительный спектральный максимум fotocувствительности (измеряемый в прерывистом свете). Основной максимум собственной fotocувствительности при этом снижался (рис. 3). Аналогичные наблюдения были сделаны для типичных фосфоров с коротким послесвечением  $ZnS CdS (Cu)$ , для кристаллов  $CdS$ ,  $PbO$ ,  $TlBr + TiJ$  и др. Очевидно, в случае  $TlBr$  и  $HgJ_2$  уровни прилипания уже имеются в полупроводнике и, судя по положению дополнительных максимумов fotocувствительностей, эти уровни расположены на высоте 0,2 эв для  $TlBr$  и 0,4 эв для  $HgJ_2$  выше основного заполненного уровня, с которого происходит нормально поглощение света полупроводником. Следует отметить, что заметное уменьшение собственной fotocувствительности, измеряемой в прерывистом свете, наблюдаемое в описываемых опытах, указывает на обеднение электронами уровней полупроводника, исходными для собственного поглощения света. Это возможно в том случае, если поглощение происходит с локальных уровней, примыкающих к заполненной зоне и равновесное распределение электронов на них не успевает восстановиться.

Отсутствие сенсбилизующего действия адсорбированного красителя в случае  $TlBr$  и  $HgJ_2$  может быть вызвано либо тем обстоятельством, что, в отличие от других двух полупроводников ( $TiCl$  и  $TiJ$ ), уровни прилипания не поверхностные, либо тем, что при столь глубоком их расположении под зоной проводимости энергия кванта света, поглощаемая красителем, недостаточна для перевода электрона в эту зону. Наблюдаемый для  $TiCl$  и  $TiJ$  эффект усиления fotocувствительности под действием квантов, поглощаемых красителями, свидетельствует о поверхностной локализации и о меньшей глубине расположения этих уровней под зоной проводимости\*. Глубокие уровни прилипания, подобные уровням  $TlBr$ , у иодистого таллия расположены,

\* Опыты по выяснению возможности переноса энергии от красителя в глубину кристаллической решетки описываются в другом сообщении.

повидимому, в непосредственной близости к нижней зоне и заполнены электронами, так как его спектральная кривая фоточувствительности обнаруживает два тесно расположенных максимума.

4. Весьма интересно, что наложение внешнего постоянного электрического поля (1000 в/см) способно произвести в  $TlBr$  и  $HgJ_2$  действие, аналогичное подсветке, а именно перераспределение спектральной чувствительности с усилением длинноволновой части собственной чувствительности за счет главного максимума. В случае окрашенных  $TlCl$  и  $TlJ$  наложение поля также приводило к заметному падению собственной фотоэлектрической чувствительности полупроводника при одновременном усилении сенсibilизированной фоточувствительности. Так как это явление не могло быть вызвано светофильтровым действием, то отсюда следует, что электрическое поле своеобразно как бы благоприятствует созданию уровней прилипания в этих полупроводниках.

Поступило  
22 XI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. К. Пуцейко и А. И. Теренин, ЖФХ, 23, 676 (1949). <sup>2</sup> Е. Пуцейко, ДАН, 59, 471 (1947); ЖФХ, 22, 1172 (1948); ДАН, 67, 1009 (1949).